

D13

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143806

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P T E			
11/02	P T G			
11/10	P T V			
	P T X			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平6-309742	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月18日	(72) 発明者	丹羽 真 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜 合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	太田 博之 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜 合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型インキ用組成物

(57) 【要約】

【目的】流動性、顔料分散性及びミスチング等の印刷適性や硬化性に優れ、さらにその硬化膜が表面硬度や耐溶剤性に優れる活性エネルギー線硬化型インキ用組成物の提供。

【構成】1～4個のオキセタン環を有する化合物、光カチオン重合開始剤及び顔料からなる活性エネルギー線硬化型インキ用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1～4個のオキセタン環を有する化合物、光カチオン重合開始剤及び顔料からなる活性エネルギー線硬化型インキ用組成物。

【請求項2】 エポキシ基を有する化合物をさらに含有する請求項1の活性エネルギー線硬化型インキ用組成物。

【請求項3】 ビニルエーテル基を有する化合物をさらに含有する請求項1の活性エネルギー線硬化型インキ用組成物。

【請求項4】 (メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤をさらに含有する請求項1の活性エネルギー線硬化型インキ用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オキセタン環を有する化合物からなる活性エネルギー線硬化型インキ用組成物に関するものであり、インキを製造、使用する分野で賞用されるものである。尚、本明細書においては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と表す。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷用インキとしては、樹脂を有機溶剤に溶解させたものが使用されている。例えば、オフセット印刷において使用されるインキとしては、ロジン性フェノール樹脂、ロジンマレイン酸樹脂又は油変性アルキド樹脂を、高沸点の石油系溶剤に溶解させたワニスからなる、いわゆる高粘度インキがある。しかしながら、このような有機溶剤系インキは、乾燥性が遅く、しかも印刷物の耐摩耗性や耐溶剤性に劣るものであり、これをインキとして使用する場合には、強制乾燥を必要とするため、その乾燥設備を必要としたり、又その乾燥に多くのエネルギーが必要であることから、多大なる費用を要するという欠点があった。これらの問題を解決するインキ用組成物として、活性エネルギー線硬化型インキ用組成物が用いられるようになってきている。活性エネルギー線硬化型インキ用組成物は、本質的に無溶剤であるため環境汚染の恐れがなく、又強制乾燥を必要としないためその乾燥設備等を必要とするしない等の多くの利点を有するものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の活性エネルギー線硬化型インキ用組成物の大部分は、活性エネルギー線開始ラジカル重合により硬化する、多官能性アクリレート及び不飽和ポリエステル等に集中しており、今日でも、これらの化合物は依然として大量に使用されている。しかしながら、これらの化合物を活性エネルギー線硬化型インキ用組成物として使用した場合、組成物の粘度が高すぎて使用できない場合がありったり、又硬化性、表面硬度を損なうことなしに、印刷インキとしての流動性、顔料分散性及びミスチング等の印刷適性をそれ

ぞれ全て満たすものはなかった。又、活性エネルギー線開始ラジカル重合以外の活性エネルギー線硬化技術としては、活性エネルギー線開始イオン重合技術が実用化されている。特に活性エネルギー線開始カチオン重合は、酸素によって重合が阻害されることがないので、特に不活性雰囲気下で実施しなければならないという制限はなく、空気中で速やか且つ完全な重合を行うことができるという利点を有する。今日まで、活性エネルギー線開始カチオン重合技術の開発は、エポキシ樹脂及びビニルエーテルという2種類のモノマーに集中していた。特に光硬化性エポキシ樹脂は、接着性に優れ、又その硬化膜は耐熱性及び耐薬品性が良好である。しかしながら、従来の光硬化性エポキシ樹脂においては、光重合速度が比較的遅いという欠陥をもつため、速やかな光硬化が求められる用途においては使用することができなかった。又、低分子量の光硬化性エポキシ樹脂は、変異原性をはじめとする毒性が指摘され、その危険性が問題視されている。一方、光硬化性ビニルエーテルは、揮発性があったり、臭気の強いものが多く、光硬化性エポキシと比較して硬化時の収縮が認められるものが多い。本発明者らは、これらの課題を解決する、流動性、顔料分散性及びミスチング等の印刷適性や硬化性に優れ、さらにその硬化膜が表面硬度や耐溶剤性に優れた活性エネルギー線硬化型インキ用組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々の検討により、特定の構造を有する環状エーテルからなる組成物が、活性エネルギー線硬化型インキ用組成物として上記の課題を解決することができることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明の第1発明は、1～4個のオキセタン環を有する化合物、光カチオン重合開始剤及び顔料からなる活性エネルギー線硬化型インキ用組成物、第2発明はエポキシ基を有する化合物をさらに含有する第1発明の活性エネルギー線硬化型インキ用組成物、第3発明はビニルエーテル基を有する化合物をさらに含有する第1発明の活性エネルギー線硬化型インキ用組成物、第4発明は(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤をさらに含有する第1発明の活性エネルギー線硬化型インキ用組成物である。以下、本発明を詳細に説明する。

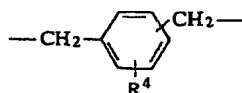
【0005】○1～4個のオキセタン環を有する化合物本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4個有するものである。オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、組成物の流動性が失われ、印刷に適さないことがある。本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4個有する化合物であれば、種々のものが使用できる。1個のオキセタン環を有する化合物としては、具体的には下記一般式(1)で示される化合物等が挙げられる。

【0006】

【化1】

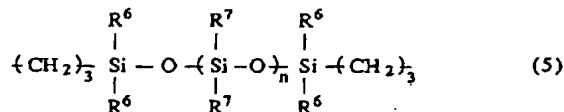


【0007】式(1)において、 R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリール基、フリル基又はチエニル基である。 R^2 は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基或いはブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基或いはペンチルカルバモイル基等の炭素数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等



【0012】式(3)において、 R^4 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、又はカルバモイル基である。

【0013】



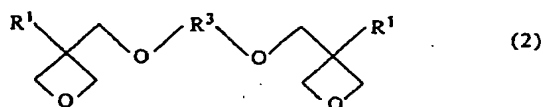
【0016】式(5)において、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。 n は、0～2000の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、

である。

【0008】つぎに、2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0009】

【化2】

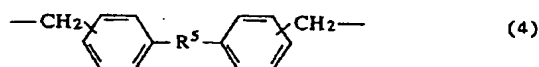


【0010】式(2)において、 R^1 は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。 R^3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基或いはブチレン基等の線状或いは分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基或いはポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基或いはブテニレン基等の線状或いは分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。又、 R^3 は、下記式(3)、(4)及び(5)で示される基から選択される多価基でもある。

【0011】

【化3】

【化4】



【0014】式(4)において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、 NH 、 SO 、 SO_2 、 $\text{C}(\text{F}_3)_2$ 又は $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ である。

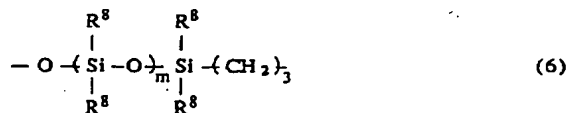
【0015】

【化5】

又はアリール基である。 R^7 は、下記式(6)で示される基から選択される多価基でもある。

【0017】

【化6】

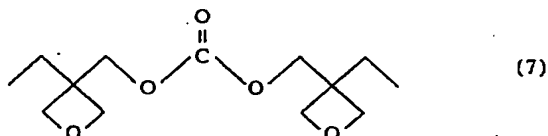


【0018】式(6)において、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。 m は、0～100の整数である。2個のオキセタン環を有する化合物の具

体例としては、下記式(7)及び(8)で示される化合物等が挙げられる。

【0019】

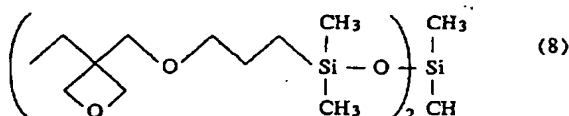
【化7】



【0020】式(7)で示される化合物は、式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 がカルボキシ基である化合物である。

【0021】

【化8】

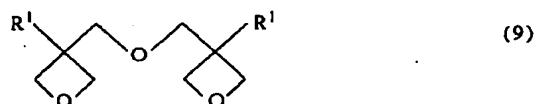


【0022】式(8)で示される化合物は、一般式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 が式(5)で R^6 及び R^7 がメチル基、 n が1である化合物である。

【0023】2個のオキセタン環を有する化合物において、上記した化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(9)で示される化合物がある。

【0024】

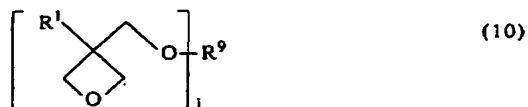
【化9】



【0025】3～4個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(10)で示される化合物等が挙げられる。

【0026】

【化10】



【0027】式(10)において、 R^1 は、前記一般式

【0032】

(1)におけるものと同様の基である。 R^9 は、例えば下記式(11)～(13)で示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記式(14)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基又は下記式(15)で示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 j は、3又は4である。

【0028】

【化11】



【0029】【式(11)において、 R^{10} はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。】

【0030】

【化12】

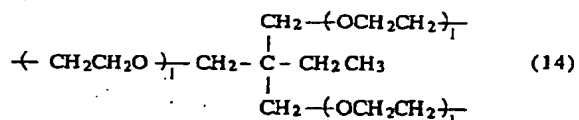


【0031】

【化13】



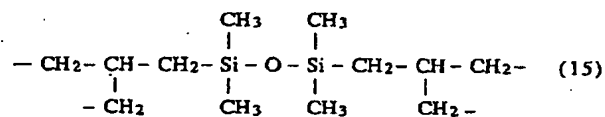
【化14】



【0033】式(14)において、1は1～10の整数である。]

【0034】

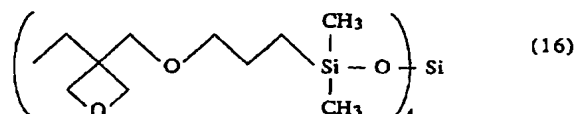
【化15】



【0035】3～4個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(16)で示される化合物等が挙げられる。

【0036】

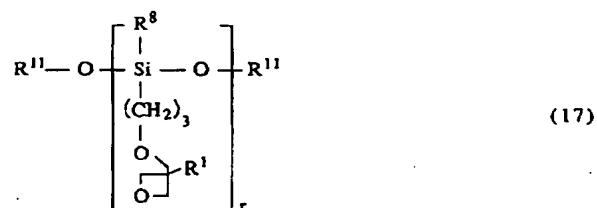
【化16】



【0037】さらに、上記した以外の1～4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記式(17)で示される化合物がある。

【0038】

【化17】

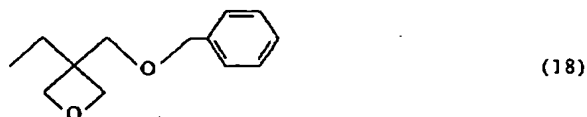


【0039】式(17)において、R⁸は式(6)におけるものと同様の基である。R¹¹はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、rは1～4である。

【0040】本発明で使用するオキセタン化合物のより好ましい例としては、以下に示す化合物がある。

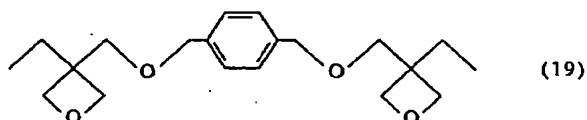
【0041】

【化18】



【0042】

【化19】



【0043】

【化20】



【化 2 1】



えば以下の化合物が挙げられる。

【化22】



【化 2 3】

【化 2 3】



【化 2 4】

【化 2 4】



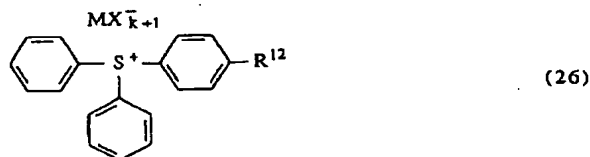
塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光カチオン重合開始剤を下に示す。

[0 0 5 0]

【化 2 5】

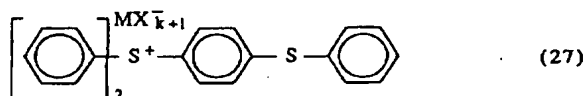


【化 2 6】



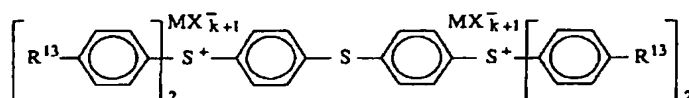
【0052】

【化27】



【0053】

【化28】



【0054】式中、 R^{12} は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数1～18のアルコキシ基であり、 R^{13} は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。Mは、金属好ましくはアンチモンであり、Xは、ハロゲン好ましくはフッ素であり、kは、金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は5である。光カチオン重合開始剤は、オキセタン環を有する化合物に対して0.1～20重量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。後記する、第1発明の組成物にさらにエポキシ基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基を有する化合物を含有させる場合は、オキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基を有する化合物の合計量に対して、0.1～20重量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。0.1重量%に満たない場合は、硬化性が十分なものでなくなり、他方、20重量%を越える場合は、光透過性が不良となり、均一な硬化ができなかったり、塗膜表面の平滑性が失われることがある。

【0055】○顔料

本発明の必須成分の顔料としては、有機顔料及び／又は無機顔料等の種々のものが使用できる。具体的には、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、リトボン及び酸化アンチモン等の白色顔料、アニリンブラック、鉄黒及びカーボンブラック等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエロー（100、50、30等）、チタンイエロー、ベンジンイエロー及びパーマメントイエロー等の黄色顔料、クロームパーミロオン、パーマメントオレンジ、バルカンファーストオレンジ及びインダンスレンブリリアントオレンジ等の橙色顔料、酸化鉄、パーマメントブラウン及びパラブラウン等の褐色顔料、ベンガラ、カドミウムレ

ッド、アンチモン朱、パーマメントレッド、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド、PVCカーミン、モノライトファーストレッド及びキナクリドン系赤色顔料等の赤色顔料、コバルト紫、マンガン紫、ファーストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、インダンスレンブリリアントバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料、群青、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、銅フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー及びインジゴ等の青色顔料、クロムグリーン、酸化クロム、エメラルドグリーン、ナフトールグリーン、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン及びポリクロロブロム銅フタロシアニン等の緑色顔料の他、各種蛍光顔料、金属粉顔料、体質顔料等が挙げられる。顔料の含有量は、オキセタン環を有する化合物100重量部に対して、1～100重量部が好ましく、より好ましくは10～50重量部である。オキセタン環を有する化合物に加えて、以下で述べるエポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び／又は（メタ）アクリロイル基を有する化合物を配合する場合は、これらの硬化性成分の合計量100重量部に対して、顔料の配合量が1～100重量部が好ましく、より好ましくは10～50重量部である。硬化性成分100重量部に対する顔料の含有量が、1重量部に満たない場合は、組成物を着色し難く、他方100重量部を越える場合は、組成物の硬化性が乏しくなることがある。

【0056】○その他の配合物

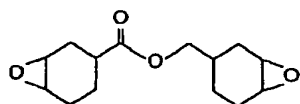
本発明の組成物には、上記した必須成分の他、必要に応じてその他の成分を配合することができる。本発明の第2発明は、第1発明の組成物に、さらにエポキシ基を有する化合物を含有する活性エネルギー線硬化型インキ用

組成物である。この場合、エポキシ化合物を組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度をさらに改善することができる。エポキシ基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、エポキシ基を1個有するエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル及びブチルグリシジルエーテル等があり、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物としては、ヘキサングリシジルグリシジルエーテル、テトラエチレング

リコールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAグリシジルエーテル及びノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。特に本発明では脂環式エポキシ化合物を使用することが好ましく、例えば、以下に示す化合物等が挙げられる。

【0057】

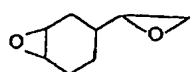
【化29】



(29)

【0058】

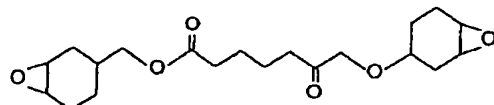
【化30】



(30)

【0059】

【化31】



(31)

【0060】この場合、エポキシ基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物とエポキシ基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5～95重量部が好ましい。

【0061】本発明の第3発明は、第1発明の組成物に、さらにビニルエーテル基を有する化合物を含有する活性エネルギー線硬化型インキ用組成物である。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度をさらに改善することができる。ビニルエーテル基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、ビニルエーテル基を1個有する化合物としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロベニルエーテルプロピレンカーボネート及びシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。ビニルエーテル基を2個以上有する化合物としては、シクロヘキサングリシジルメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル及びノボラック型ジビニルエーテル等が挙げられる。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物とビニルエーテル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5～95重量部が好ましい。

【0062】本発明の第4発明は、第1発明の組成物に、さらに(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化型インキ用組成物である。この場合、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を組成物中に含有させることによ

り、組成物粘度の調整、組成物の塗膜硬度の改質を行うことができる。(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、(メタ)アクリロイル基を1個有する化合物としては、フェノール、ノニルフェノール及び2-エチルヘキサノールの(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を2個有する化合物としては、ビスフェノールA、イソシアヌル酸、エチレングリコール及びプロピレングリコールのジ(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を3個有する化合物としては、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及びイソシアヌル酸のトリ(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等があり、(メタ)アクリロイル基を4個以上有する化合物としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。又、ウレタン結合を主鎖とするウレタンアクリレート、エステル結合を主鎖とするポリエステルアクリレート、エポキシ化合物にアクリル酸を付加したエポキシ(メタ)アクリレート等の従来公知のアクリル系モノマー・オリゴマーなども挙げられる。この場合、(メタ)アクリロイル基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物と(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5～95重量部が好ましい。本発

明の第4発明においては、組成物に光ラジカル重合開始剤を配合する。光ラジカル重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、好ましいものとしては、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー-1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アリキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタンノン並びにアシルホスフィンオキシド等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤の含有量は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物に対して0.01~20重量%であることが好ましい。

【0063】又、本発明においては、第1発明の組成物に、前記したエポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物並びに[(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤]から選ばれる2種以上を配合することもできる。この場合、これらの配合割合としては、上記1~4個のオキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量が5~95重量部であることが好ましい。

【0064】本発明の組成物には、上記成分の他、100重量部の硬化性成分当たり100重量部までの量で無機充填剤、染料、粘度調節剤、処理剤、有機溶剤及び紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。無機充填材の例としては、例えば、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化マグネシウム及び酸化マンガン等の金属/非金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化第一鉄及び水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム及び硫酸カルシウム等の塩類、二酸化ケイ素等のケイ素化合物、カオリン、ベントナイト、クレー及びタルク等の天然顔料、天然ゼオライト、大谷石、天然雲母及びアイオナイト等の鉱物類、人工雲母及び合成ゼオライト等の合成無機物、並びにアルミニウム、鉄及び亜鉛等の各種金属等が挙げられる。これらの中には、前記顔料と重複するものもあるが、これらは必要に応じて前記必須成分の顔料に加え、組成物に充填材として配合させる

こともできる。

【0065】本発明の組成物には、光カチオン重合開始剤又は/及び光ラジカル重合開始剤の他に、光増感剤を加えて、UV領域の波長を調整することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤としては、クリベロ[J. V. Crivello, Adv. in Polymer Sci., 62, 1(1984)]が開示しているものが挙げられ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジノオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びベンゾフラビン等がある。

【0066】○使用方法

本発明の組成物は、紙、フィルム又はシート等を基材として、種々の印刷法、例えばオフセット印刷等の平版印刷、凸版印刷、シルクスクリーン印刷又はグラビア印刷等で使用することができる。組成物は、該印刷の後、活性エネルギー線を照射して硬化させる。活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線により硬化させる場合に使用できる光源としては、様々なものを使用することができ、例えば加圧或いは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ又はカーボンアーク灯等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、種々の照射装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型又は共振変圧器型等が挙げられ、電子線としては50~1000eVのエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは100~300eVである。本発明では、安価な装置を使用できることから、組成物の硬化に紫外線を使用することが好ましい。

【0067】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の各例における部は重量基準である。

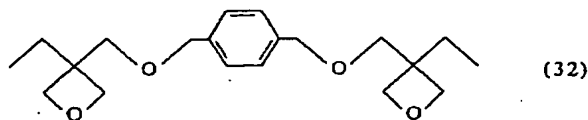
【0068】実施例1

●組成物の製造

オキセタン環を有する化合物として、下記オキセタン環を2個有する下記化合物(32)(以下成分Aという)100部、及び光カチオン開始剤として下記化合物(33)(以下成分G)4部、顔料(シムラー・ファースト・イエローGTF235D)を20部、タルク1.5部およびワックス2部を混合し、三本ロールミルで練肉せしめ、活性エネルギー線硬化型インキ用組成物を製造した。

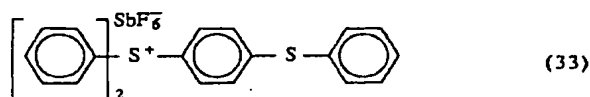
【0069】

【化32】



【0070】

【化33】



【0071】●評価

得られた組成物及び硬化膜について、以下の評価を行った。それらの結果を下記表2に示す。

【0072】○ミスチング試験

インコメーターを1200rpmの条件で作動させた際に、インキが周辺に霧状に飛散する状態を、目視により評価判定した。

○：飛び散らない。

△：やや飛び散る。

×：飛び散る。

【0073】○硬化性

得られた組成物を、厚さ0.8mm、幅50mm、長さ150mmの大きさのボンデライト鋼板上に10μmの厚さで塗工し、これを80W/cm、集光型の高圧水銀ランプの下から10cm位置で、コンベアスピード10m/minの条件で、水銀ランプの下を繰り返し通過させ硬化させた。上記硬化条件で、表面から粘着性がなくなるまでのパス回数（通過回数）で評価した。

【0074】○鉛筆硬度

上記により得られた硬化膜を、JISK 5400に従い評価した。

【0075】○耐溶剤性

上記により得られた硬化膜を、メチルエチルケトンに染み込ませた綿棒により擦り、下地が見えるようになるまでの回数で表示した。

【0076】実施例2～7

表1で示す組成の成分を使用した以外は、実施例1と同様に、活性エネルギー線硬化型インキ用組成物を製造した。得られた組成物及び硬化膜について、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

【0077】比較例1～3

表1で示す組成の成分を使用した以外は、実施例1と同様に、活性エネルギー線硬化型インキ用組成物を製造した。得られた組成物及び硬化膜について、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

【0078】

【表1】

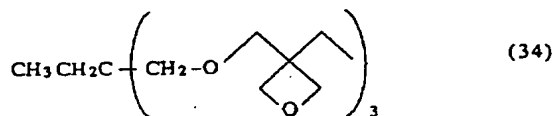
	A	B	C	D	E	F	G	H
実施例1	100						4	
実施例2	50	50					4	
実施例3			25		75		4	
実施例4	75					25	3	1
実施例5	25			50		25	3	1
実施例6	50				25	25	3	1
実施例7	75			25			4	
比較例1					100		4	
比較例2				75	25		4	
比較例3				25		75	1	3
比較例4					75	25	3	1

【0079】表1において、各数字は部を示す。又、表1において、成分B～Hは、以下の化合物を示す。

【0080】・成分B（3個のオキセタン環を有する化合物）

【0081】

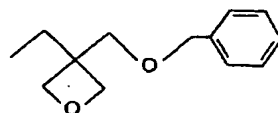
【化34】



【0082】・成分C（1個のオキセタン環を有する化合物）

【0083】

【化35】

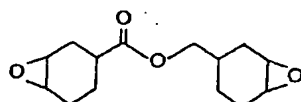


(35)

【0084】・成分D (2個のエポキシ基を有する化合物)

【0085】

【化36】

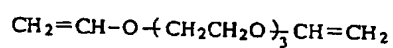


(36)

【0086】・成分E (2個のビニルエーテル基を有する化合物)

【0087】

【化37】

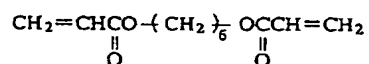


(37)

【0088】・成分F (2個のアクリロイル基を有する化合物)

【0089】

【化38】

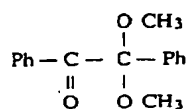


(38)

【0090】・成分H (光ラジカル重合開始剤)

【化39】

【0091】



(39)

【0092】

【表2】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化型インキ用組成物は、硬化速度が速く、ミスチング等の印刷適性にも優れ、硬化後の印刷物としての表面硬度や耐溶剤性にも優れる極めて実用性の高いものである。

	ミスチング*	硬化性 (h ⁺ s)	鉛筆硬度	耐溶剤 性
実施例 1	○	7	3H	78
実施例 2	○	6	4H	72
実施例 3	○	3	H	89
実施例 4	○	6	3H	74
実施例 5	○	2	2H	81
実施例 6	○	3	H	92
実施例 7	○	2	3H	75
比較例 1	△	3	F	52
比較例 2	△	硬化せず	—	—
比較例 3	△	11	2H	68
比較例 4	△	8	H	62

【0093】

D13a

- (11) Japanese Laid-Open Patent Publication No. H8(1996)-143806
(43) Date of Publication: June 4, 1996
(54) Title of the Invention : Activating energy ray curable composition for ink
(21) Japanese Patent Application No. H6(1994)-309742
(22) Filling Date: November 18, 1994
(72) Inventor: Makoto Niwa
(72) Inventor: Hiroyuki Ohta
(71) Applicant: Toagosei Co., Ltd.

Abstract:

Purpose: To provide an activating energy ray curable composition for ink being excellent in printing properties such as fluidity, pigment dispersibility and low misting tendency and curability, and the cured film thereof being excellent in surface hardness and solvent resistance.

Constitution: An activating energy ray curable composition for ink comprising a compound having from 1 to 4 oxetan rings, a cationic photopolymerization initiator and a pigment.

[Claims]

1. An activating energy ray curable composition for ink comprising a compound having from 1 to 4 oxetan rings, a cationic photopolymerization initiator and a pigment.
2. The composition according to claim 1, further comprising a compound having an epoxy group.
3. The composition according to claim 1, further comprising a compound having a vinyl ether group.
4. The composition according to claim 1, further comprising a compound having (metha)acryloyl group and a radical photopolymerization initiator.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]

This invention relates to the an activating energy ray curable composition for ink composed of a compound having oxetane ring, which is useful in the field of production and use of ink. In addition, in this specification, an acryloyl group or a methacryloyl group is expressed as a (metha)acryloyl group.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Conventionally, a composition comprising resin dissolved in an organic solvent has been used as printing ink. For example, a so-called hyperviscous ink comprising a vanish which dissolve a resin in a petroleum solvent having high boiling point, the resin being rosin phenolic resin, rosin maleic acid resin or oil modified alkyd resin, has been used in the offset printing. However, when these compounds are used as an activating energy ray curable composition for ink, these organic solvent system inks exhibit slow drying property, poor rubbing resistance and poor solvent resistance, and when these compounds are used as ink, as a force-drying is required, a drying apparatus is required and also much energy is required for drying, therefore there is a problem of requiring great cost. In order to solve these problems, an activating energy ray curable composition for ink has been used. The activating energy ray curable composition for ink has many advantages such as having no fear of environmental pollution because of not essentially containing no organic solvent and using no drying apparatus because of not requiring the force-drying.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

As the conventional activating energy ray curable composition for ink, a polyfunctional acrylate and unsaturated polyester cured by radical polymerization initiated by the activating energy ray have been mainly used in large quantities. However, when these compounds are used as an activating energy ray curable composition for ink, there are problems: for example, the composition cannot be used because of its high viscosity, and the printing properties as a printing ink such as fluidity, pigment dispersibility and misting cannot be fully satisfied. Moreover, as the

activating energy ray curable technique other than radical polymerization initiated by the activating energy ray, ionic polymerization initiated by the activating energy ray has been practically used. The cationic polymerization initiated by the activating energy ray has an advantage that the polymerization is not required to be carried out under an inert atmosphere and can be carried out fast and perfectly under air atmosphere because the cationic polymerization is not inhibited by the presence of oxygen. Until today, the development of the cationic polymerization by the activating energy ray has been concentrated on two kinds of monomers, which are epoxy resin and vinyl ether. Especially, the photo-curable epoxy resin has an excellent adhesiveness, and its cured film shows an excellent heat resistance and chemical resistance. However, as the conventional photo-curable epoxy resin has a disadvantage that the photopolymerization rate is comparatively slow, it could not be used in the application which requires the fast photo-curable rate. Moreover, regarding the photo-curable epoxy resin of lower molecular weight, toxicity including modification has been pointed out, and its danger becomes an issue. On the other hand, many of the photo-curable vinyl ethers have a higher volatility and a strong odor, and exhibit shrinkage when cured as compared with the photo-curable epoxy resin. The present inventors made earnest investigations in order to resolve these problems and provide an activating energy ray curable composition for ink being excellent in printing properties such as fluidity, pigment dispersibility and misting and curability, and the cured film thereof being excellent in surface hardness and solvent resistance.

[0004]

[Means for Solving the Problem]

The present inventors have found that a composition including cyclic ether having a specific structure can solve the above problems in a process of research, and consequently achieved the present invention.

Namely, the first invention of the present invention provides an activating energy ray curable composition for ink composed of a compound having 1 to 4 oxetan rings, a cationic photopolymerization initiator and a pigment, and the second invention of the present invention provides a composition of the first invention which further includes a compound having an epoxy group, and the third invention of the present invention provides a composition of the first invention which further includes a compound having

a vinyl ether group, and the forth invention of the present invention provides a composition of the first which further includes a compound having (metha)acryloyl group and a radical photopolymerization initiator. Hereafter, the present invention is explained to a detail.

[0005] ○ The compound having from 1 to 4 oxetan rings.

The compound having the oxetan ring used in the present invention has from 1 to 4 oxetan rings. If the compound having 5 or more oxetan rings is used, the fluidity of the composition is lost and it may not be suitable for printing. Various oxetan compounds can be used as the compound having an oxetan ring of the present invention, as far as the compound has from 1 to 4 oxetan rings. As a compound having one oxetan ring, the compound shown by the following general formula (1) can be listed.

[0006]

[Formula 1]

[0007]

In formula 1, R1 represents hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group and a butyl group, a fluoro alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, an allyl group, an aryl group, a furyl group or thienyl group. R2 represents an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group and a butyl group, an alkenyl group having from 2 to 6 carbon atoms such as a 1-propenyl group, a 2-propenyl group, a 2-methyl-1-propenyl group, a 2-methyl-2-propenyl group, a 1-butenyl group, a 2-butenyl group and 3-butenyl group, an aryl group such as a phenyl group, a benzyl group, a fluorobenzyl group, a methoxybenzyl group and a phenoxyethyl group, alkylcarbonyl group having from 2 to 6 carbon atoms such as an ethylcarbonyl group, a propylcarbonyl group and a butylcarbonyl group, an alkoxycarbonyl group having from 2 to 6 carbon atoms such as a ethoxycarbonyl group, a propoxycarbonyl group and a butoxycarbonyl group, or a N-alkylcarbamoyl group having from 1 to 6 carbon atoms such as a propylcarbamoyl group, a butylcarbamoyl group and a pentylcarbamoyl group.

[0008]

Next, as a compound having 2 oxetan rings, the compound shown by the following general formula 2 can be listed.

[0009]

[Formula 2]

[0010]

In formula 2, substituent R1 represents the same as those denoted in formula 1. R3, for example, represents a straight chain or branched chain alkylene group such as an ethylene group, a propylene group and a butylene group, a straight chain or branched chain poly(alkylene oxy) group such as a poly(ethylene oxy) group and a poly(propylene oxy) group, a straight chain or branched chain unsaturated hydrocarbon group such as a propenylene group, a methylpropenylene group and a butenylene group, a carbonyl group, an alkylene group having a carbonyl group, an alkylene group having a carboxyl group, or an alkylene group having a carbomyl group. Moreover, R3 represents a polyfunctional group selected from the group consisting of the following formulae (3), (4) and (5).

[0011]

[Formula 3]

[0012]

In formula 3, R4 represents a hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group and a butyl group, an alkoxy group having from 1 to 4 carbon atoms such as a methoxy group, ethoxy group, propoxy group and a butoxy group, a halogen atom such as a chloride atom and a bromide atom, nitro group, cyano group, mercapto group, a lower alkylcarboxyl group, carboxyl group or carbomoyl group.

[0013]

[Formula 4]

[0014]

In formula 4, R5 represents an oxygen atom, a sulfur atom, a methylene group, NH group, SO group, SO₂ group, C(CF₃)₂ group or C(CH₃)₂ group.

[0015]

[Formula 5]

[0016]

In formula 5, R6 represents an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group and a butyl group, or an aryl group, and n represents a number from 0 to 2000. R7 represents an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms such as a methyl

group, an ethyl group, a propyl group and a butyl group, or an aryl group. R7 represents a polyfunctional group shown by the following formula 6.

[0017]

[Formula 6]

[0018]

In formula 6, R8 represents an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group and a butyl group, or an aryl group, and m represents a number from 0 to 2000. As an example of a compound of having two oxetane rings can be listed by the following formulae 7 and 8.

[0019]

[Formula 7]

[0020]

The compound shown by the formula 7 is a compound shown by the formula 2 in which R1 is an ethyl group and R3 is a carboxyl group.

[0021]

[Formula 8]

[0022]

The compound shown by the formula 8 is a compound shown by the formula 2 in which R1 is an ethyl group and R3 is a compound shown by the formula 5 in which R6 and R7 are methyl groups and n represents a number of one.

[0023]

In the compound having two oxetan rings, a compound shown by the following formula 9 is preferable other than the above-mentioned compound.

[0024]

[Formula 9]

[0025]

As a compound having 3 or 4 oxetan rings, the compound shown by the formula 10 can be listed.

[0026]

[Formula 10]

[0027]

In formula 10, R1 is the same as those denoted in the above-mentioned formula 1. R9, for example, represents a branched chain alkylene group shown by the following formula 11 to 13, a branched chain

poly(alkylene oxy) group shown by the following formula 14 or a branched chain polysiloxan group shown by the following formula 15, and j represents a number of 3 or 4.

[0028]

[Formula 11]

[0029]

In formula 11, R10 represents a lower alkyl group such as a methyl group, an ethyl group and a propyl group.

[0030]

[Formula 12]

[0031]

[Formula 13]

[0032]

[Formula 14]

[0033]

In formula 14, l represents a number of from 1 to 10.

[0034]

[Formula 15]

[0035]

As an example of a compound having from 3 or 4 oxetan rings can be listed by the following formula 16.

[0036]

[Formula 16]

[0037]

Further, as an example of a compound having from 1 or 4 oxetan rings other than the above-mentioned compounds can be listed by the following formula 17.

[0038]

[Formula 17]

[0039]

In formula 17, R8 represents the same as those denoted by the formula 9. R11 represents an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group and a butyl group, or a trialkylsilyl group, and r represents a number of from 1 to 4.

[0040]

The oxetan compound preferably used in the invention can be shown

by the following formula.

[0041]

[Formula 18]

[0042]

[Formula 19]

[0043]

[Formula 20]

[0044]

[Formula 21]

[0045]

Moreover, the oxetan compounds having from 1 to 4 oxetan rings and a molecular weight of about 1000 to 5000 can be listed other than the above-mentioned compounds. As these examples, for example, the following compounds can be listed.

[0046]

[Formula 22]

Here, p represents a number of from 20 to 200.

[0047]

[Formula 23]

Here, q represents a number of 15 to 100.

[0048]

[Formula 24]

Here, s represents a number of 20 to 200.

[0049] ○Cationic Photopolymerization Initiator.

Various cationic photopolymerization initiators can be used in the composition of the present invention. Among them, a diaryl iodonium salt and triarylsulfonium salt can be listed as preferable initiators. Typical cationic photopolymerization initiators are shown below.

[0050]

[Formula 25]

[0051]

[Formula 26]

[0052]

[Formula 27]

[0053]

[Formula 28]

[0054]

In the above formulae, R12 represents a hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 18 carbon atoms or an alkoxy group having from 1 to 18 carbon atoms, R13 represents a hydrogen atom, a hydroxyalkyl group or a hydroxyalkoxy group, preferably a hydroxyethoxy group. M represents a metal, preferably antimony, X represents a halogen atom, preferably fluorine atom, and k represents a valence of metal, for example, it is five in the case of antimony. The concentration of a cationic photopolymerization initiator is preferably from 0.1 to 20 weight%, more preferably from 0.1 to 10 weight% based on the compound having an oxetan ring. When further adding a compound having an epoxy group or a compound having a vinyl ether group or both to the after-mentioned composition of the first invention, the concentration of the additives are preferably from 0.1 to 20 weight%, more preferably from 0.1 to 10 weight% based on the total amount of the compound having an oxetan ring and a compound having an epoxy group or a compound having a vinyl ether group or both. When the concentration of the additives is less than 0.1 weight%, hardenability is not enough. and when the concentration of the additives is more than 20 weight%, light transparency becomes poor and uniform hardening cannot be obtained and smooth nature of the surface of the coated film is sometimes lost.

[0055] ○Pigment

As a pigment which is indispensable compound in the present invention, various pigments such as an organic pigment or inorganic pigment or both can be used. Specifically, a white pigment such as titanium oxide, zinc white, white lead, Ritobon and antimony oxide, a black pigment such as aniline black, iron black and carbon black, a yellow pigment such as chrome yellow, Synthetic Ochre, Hansa yellow (100,50,30 grades), titan yellow, benzine yellow and permanent yellow, an orange pigment such as chrombar Miroon, permanent orange, Balkan peninsula first orange and indanthrene brilliant orange, a brown pigment such as ferrous oxide, permanent brown and para brown, a red pigment such as blood red, cadmium red, antimony vermilion, permanent red, rhodamine lake, alizarin lake, thioindigo red, PV carmine, mono-light first red and quinacridone red system, a purple pigment such as cobalt purple, manganese purple, first violet, methylviolet lake, indanthrene brilliant violet and dioxazine violet, a blue pigment such as ultramarine blue, berlin blue, cobalt blue, alkali blue

lake, non-metal copper phthalocyanine blue, copper phthalocyanine blue, indanthrene blue and indigo blue, a green pigment such as chrome green, chrome oxide, emerald green, naphthol green, green gold, acid green lake, malachite green lake, phthalocyanine green and poly-chlorine-bromine copper phthalocyanine, a fluorescent pigment, a metallic flake pigment or an extender pigment. The content of the pigment is preferably from 1 to 100 weight parts, more preferably from 10 to 50 weight parts based on 100 parts of the compound having an oxetan ring. When blending the after-mentioned compounds, which are a compound having an epoxy group, a compound having a vinyl ether group and/or a compound having a (metha) acryloyl group, in addition to the compound having an oxetan ring, the content of the pigment is preferably from 1 to 100 weight parts, more preferably from 10 to 50 weight parts based on 100 parts of the total amount of the polymerizable components. When the content of the pigment based on 100 weight parts of the polymerizable components is less than 1 weight part, it is hard to color the composition, and when the content is more than 100 weight parts, the hardenability of the composition becomes poor.

[0056] ○Other components

Various kind of additives other than those indispensable components explained above can be added to the composition of the present invention if needed. The second invention of the present invention is an activating energy ray curable composition for ink which further includes a compound having an epoxy group in addition to the components of the composition of the first invention. In this case, the epoxy compound added to the composition can further improve the cure rate of the composition. Various epoxy compound having an epoxy group can be used. For example, as an epoxy compound having one epoxy group, phenyl glycidyl ether and butyl glycidyl ether can be listed, and as an epoxy compound having more than two epoxy group, hexandiol diglycidyl ether, tetraethyleneglycol diglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, bisphenol A diglycidyl ether and novolak system epoxy compound can be listed. In the invention, a cycloaliphatic epoxy compound is preferable, for example, the compounds shown below can be listed.

[0057]

[Formula 29]

[0058]

[Formula 30]

[0059]

[Formula 31]

[0060]

In this case, the content of the compound having an epoxy group is preferably from 5 to 95 weight parts based on 100 weight parts of the total amount of the above compound having from 1 to 4 oxetan rings and a compound having an epoxy group.

[0061]

The third invention of the invention is an activating energy ray curable composition for ink which further includes a compound having a vinyl ether group in addition to the components of the composition of the first invention. In this case, the epoxy compound added to the composition can further improve the cure rate of the composition. Various compounds having a vinyl ether group can be used. For example, as compounds having one vinyl ether group, hydroxyethylvinylether, hydroxybutylvinylether, dodecylvinylether, propenyletherpropylenecarbonate and cyclohexylvinylether can be listed. For example, as compounds having two vinyl ether groups, cyclohexandimethanoldivinylether, triethyleneglycoldivinylether and novolak divinylether can be listed. In this case, the blending ratio of the compound having a vinyl ether group is preferably from 5 to 95 weight parts based on 100 parts of the total amount of the above compound having from 1 to 4 oxetan rings and the above compound having a vinyl ether group.

[0062]

The fourth invention of the present invention is an activating energy ray curable composition for ink which further includes a compound having a (metha)acryloyl group and a photo radical polymerization initiator in addition to the components of the composition of the first invention. In this case, the compound having a (metha)acryloyl group added to the composition can further improve the cure rate of the composition. Various compounds having a (metha)acryloyl group can be used. For example, as compounds having one (metha)acryloyl group, (metha)acrylates of a phenol, a nonylphenol and a 2-ethylhexanol, and (metha)acrylates of the alkylene oxide adduct of the above alcohols can be listed. For example, as compounds having two (metha)acryloyl groups, di(metha)acrylates of

bisphenol A, isocyanuric acid, ethylene glycol and propylene glycol, and di(metha)acrylates of the alkylene oxide adduct of the above alcohols can be listed. For example, as compounds having three (metha)acryloyl groups, tri(metha)acrylates of pentaerythritol, trimethylolpropane and isocyanuric acid, and tri(metha)acrylates of the alkylene oxide adduct of the above alcohols can be listed. For example, as compounds having more than four (metha)acryloyl groups, poly(metha)acrylates of pentaerythritol and dipentaerythritol can be listed. Moreover, conventionally well-known acrylic monomers and oligomers such as urethane acrylate having urethane bond in the main chain, polyester acrylate having ester bond in the main chain and epoxy(metha)acrylate which is added the acrylic acid to the epoxy compound can be listed. In this case, the blending ratio of the compound having a (metha)acryloyl group is preferably from 5 to 95 weight parts based on 100 parts of the total amount of the above compound having from 1 to 4 oxetan rings and the above compound having a (metha)acryloyl group. In the fourth invention of the present invention, the photo radical polymerization initiator is added in the composition. Various kinds of photo radical polymerization initiators can be used in the present invention. For example, as the preferable initiators, benzophenone and derivatives thereof, benzoin alkyl ether, 2-methyl[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-1-propane, benzyl dimethylketal, 1-hydroxycyclohexylphenylketon, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane-1-on, alkylphenylglyoxylate, diethoxyacetophenone, 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon and acylphosphineoxide etc. can be listed. The blending ratio of the photo radical polymerization initiator is preferably from 0.01 to 20 weight% based on the above compound having a (metha)acryloyl group.

[0063]

Moreover, equal to or more than two compounds selected from the group consisting of above mentioned compound having an epoxy group, the compound having a vinyl ether and [the compound having a (metha)acryloyl group and photo radical polymerization initiator] can be blended to the composition of the first invention of the present invention. In this case, the blending ratio of the total amount of the compound having an epoxy group, the compound having a vinyl ether group and the compound having a (metha)acryloyl group is preferably from 5 to 95 weight parts based on 100

parts of the total amount of the compound having from 1 to 4 oxetan rings, the compound having an epoxy group, the compound having a vinyl ether group and the compound having a (metha)acryloyl group.

[0064]

Various kinds of additives other than those explained above, such as an inorganic filler, a dye, a viscosity modifier, a processing agent, an organic solvent and UV ray shielding agent, can be added to the composition of the present invention in the amount up to 100 weight parts based on 100 weight parts of the curable component. Examples of the inorganic fillers include metal or non-metal oxide such as zinc oxide, aluminum oxide, antimony oxide, calcium oxide, chromium oxide, tin oxide, titanium oxide, iron oxide, copper oxide, lead oxide, bismuth oxide, magnesium oxide and manganese oxide; hydroxides such as aluminum hydroxide, ferrous hydroxide and calcium hydroxide; salts such as calcium carbonate and calcium sulfate; a silicon compound such as silicon dioxide; natural pigment such as kaolin, bentonite, clay and talc; minerals such as natural zeolite, ohya stone, natural mica and ionite; synthetic inorganic substances such as artificial mica and artificial zeolite; and metals such as aluminum, iron and zinc. In these components, there are those overlapping with the pigments described above, however, these can be added to the composition of the present invention in addition to the above indispensable pigments.

[0065]

A photosensitizer other than a cationic photopolymerization initiator or/and a radical photopolymerization initiator can be added to the composition of the invention in order to the wavelength of UV. The typical sensitizers which can be used in the present invention are described in Crivello[J. V. Crivello, Adv. in Polymer Sci., 62, 1(19849)], and, specifically, there are pyrene, perylene, acridine orange, thioxanton, 2-chlorothioxanton and benzoflavin, etc.

[0066] ○Usage

The composition of the present invention can be applied to a base material such as a paper, a film or sheet by using various kinds of printing methods, for example, a litho printing such as a offset printing, letterpress printing, silk screen process printing or gravure printing. After the printing, the composition is cured by irradiating the activating energy ray. Examples of the activating energy ray include ultraviolet ray, X ray and

electron beam. Examples of a light source which can be used to cure by irradiating UV include a pressurized or high pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, an electrodeless discharge lamp or a carbon arc lamp. When curing the composition by an electron beam, various kinds of irradiation equipments such as a Cockloft-Walton type, a Van de Graaff type or a resonance transformer type can be used, and the energy of the electron beam is preferably from 50 to 1000 eV, more preferably from 100 to 300 eV. Since a cheap equipment can be used in the present invention, it is preferable to use UV ray for curing a composition.

[0067]

[Example]

The invention will be explained employing the following inventive examples and comparative examples. The parts shown in each example represent "parts by weight".

[0068] Inventive Example 1.

●Preparation of Activating Energy Ray Curable Composition

The following compound (32) (hereinafter Component A) 100 parts having the following two oxetan rings as a compound having oxetan ring, the following compound (33) (hereinafter Component G) 4 parts as a cationic initiator, a pigment (Shimura-First Yellow GTF235D) 20 parts, a talc 1.5 parts and a wax 2 parts were bended by using three roll mills to obtain a activating energy ray curable composition.

[0069]

[Formula 32]

[0070]

[Formula 33]

[0071] ●Evaluation

The resulting composition and cured film were evaluated according to the following methods. The results are shown in Table 2.

[0072] ○Misting Test

When operating an inkometer at 1200 rpm, the fog like dispersing condition of the ink was evaluated by viewing.

○: Not scatter

△: Scatter a little

×: Scatter

[0073] ○Curability

The resulting composition was coated on a bonderizing steel plate of thickness 0.8mm, width of 50 mm and length of 150 mm to obtain a layer with a thickness of 10 μ m, and passed repeatedly at conveyor speed of 10 m/min to expose to a converged type of high mercury lamp having a power of 80 W/cm with a distance of 10 cm below the lamp. The number of pass (number passage) until adhesiveness disappears from the surface was used to evaluate the curability.

[0074]○Pencil Hardness

The resulting cured film from the above procedure was evaluated according to JIS K 5400.

[0075]○Resistance to Organic Solvents

The resulting cured film from the above procedure was ground with the cotton swab wetted with methyl ethyl ketone. The resistance was evaluated as the number until a substrate comes to be in sight.

[0076]Inventive Examples 2 to 7

Activating energy ray curable compositions were prepared in the same manner as in the case of the inventive example 1 except for using the components shown in Table 1. The resulting compositions and cured films were evaluated in the same manner as in the case of the inventive example 1. Those results are shown in Table 2.

[0077]Comparative Examples 1 to 3

Activating energy ray curable compositions were prepared in the same manner as in the case of the inventive example 1 except for using the components shown in Table 1. The resulting compositions and cured films were evaluated in the same manner as in the case of the inventive example 1. Those results are shown in Table 2.

[0078]

[Table 1]

	A	B	C	D	E	F	G	H
Inventive Example 1	100						4	
Inventive Example 2	50	50					4	
Inventive Example 3			25		75		4	
Inventive Example 4	75					25	3	1
Inventive Example 5	25			50		25	3	1
Inventive Example 6	50				25	25	3	1
Inventive Example 7	75			25			4	
Comparative Example 1					100		4	
Comparative Example 2				75	25		4	
Comparative Example 3				25		75	1	3
Comparative Example 4					75	25	3	1

[0079]

In table 1, the numerical numbers represent "parts by weight". Moreover, in Table 1, components B to H show the following compounds.

[0080] · Component B(Compound having three oxetan rings)

[0081]

[Formula 34]

[0082] · Component C(Compound having one oxetan ring)

[0083]

[Formula 35]

[0084] · Component D(Compound having two epoxy groups)

[0085]

[Formula 36]

[0086] · Component E(Compound having two vinyl ether groups)

[0087]

[Formula 37]

[0088] · Component F(Compound having two acryloyl groups)

[0089]

[Formula 38]

[0090] · Component H(Radical photopolymerization initiator)

[0091]

[Formula 39]

[0092]

[Table 2]

	Misting	Curability (pass)	Pencil Hardness	Solvent Resistance
Inventive Example 1	○	7	3H	78
Inventive Example 2	○	6	4H	72
Inventive Example 3	○	3	H	89
Inventive Example 4	○	6	3H	74
Inventive Example 5	○	2	2H	81
Inventive Example 6	○	3	H	92
Inventive Example 7	○	2	3H	75
Comparative Example 1	△	3	F	52
Comparative Example 2	△	not cured	—	—
Comparative Example 3	△	11	2H	68
Comparative Example 4	△	8	H	62

[0093]

[Effect of the Invention]

The activating energy ray curable composition of the present invention exhibits high curing speed and excellent printability such as misting, and cured print is excellent in surface hardness and solvent resistance. The composition of the present invention is excellent in practical use.